

アルミナイズド鋼の合金層に関する研究

その他（別言語等） のタイトル	On the Alloying Layers formed on a Steel Sheet by Hot Dipping in Aluminium and Aluminium-Silicon Baths
著者	西田 恵三, 幸田 成康
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	3
号	4
ページ	755-767
発行年	1961-07-01
URL	http://hdl.handle.net/10258/3158

アルミナイズド鋼の合金層に関する研究*

西田 恵三・幸田 成康

On the Alloying Layers formed on a Steel Sheet by Hot Dipping in Aluminium and Aluminium-Silicon Baths.

Keizō Nishida and Shigeyasu Kōda

Abstract

We investigated the alloying layers formed on the hoop steel sheet by hot dipping in Al and Al-Si (about 3.2% Si) baths at 673–763°C for 2 sec to 10 min.

The results obtained are as follows:

- 1) The thickness of the alloying layers increases with time in a linear relation in a log-log expression. But in the Al-Si bath the alloying layer dissolves in the melt so much that the apparent growth-rate of it seems to be very small in comparison with that in pure Al bath.
- 2) The facts that the alloying layer in Al-Si bath is very thin, and that the alloy trunk, in this case, is not seen in the metal/alloy interface are attributed to the reason that the dissolving rate of the alloy is greater than that in pure Al bath.
- 3) The alloying layer is discernible to be two layers. The one, the inner layer, is the alloy grown on by the inward-migration of Al atoms, and the other, the outer layer, is probably the alloy which is dissolved in the bath during hot dipping and adhered to the sheet on picking it up from the bath.

1. 緒 言

鉄鋼の耐酸化性および耐磨耗性を向上する目的から、いわゆるアルミナイズド鋼がその製作も簡便で、しかも充分その目的を達成することが、これまでの研究によって明らかであるが¹⁻⁸⁾、さらに本法によって生ずる合金層の欠陥改善の目的から、各種元素を添加した浴による研究の結果⁹⁻¹²⁾、最も効果的な作用をおよぼす元素として、Be, Si および Cu などがあげられている。また別法として熱拡散による改良法も行なわれている¹³⁾。

一般に、鉄片を Al 浴に浸漬すると、その境界面にいわゆる合金層が生成するが、また、この合金層がその表面で Al 浴中に溶解することは、現場操業の調査から明らかである。しかも、かかる合金層の生成は浸漬時間の対数に対して対数曲線で示されることが報告されている¹⁴⁾。しかしながら、實際上純浴に浸漬して得られる合金層は、時間とともに鋸歯状に発達し、いわゆるその厚さも長時間浸漬では測定困難となることが予想される。

* 日本金属学会北海道支部講演会 (昭和 33 年 9 月) にて発表

これら鋸歯状合金層の生成は非常に特異な現象であって、Ti(固)-Al 浴系¹⁵⁾、Fe(固)-Zn 浴系¹⁶⁾においても認められていない。また、上述の合金添加浴においては、合金層の肥大化を阻止するばかりでなく、鋸歯状発達も抑制することは明らかである。しかしながら、これら合金浴の効果の機構に関する研究はほとんど見られない現状である。

本研究においては、Si 添加浴(約 3.2% Si)の場合に、大体平滑な合金層が得られることから、これら合金層の生成が浸漬温度、浸漬時間によっていかに変化するかを追跡し、さらにその合金層の性状を観察した結果にもとづいて、合金浴効果の機構を推論した。

2. 試料および実験方法

A 試 料

最初、試料としてアームコ鉄(5×8×20 mm)を使用した。かかるブロックでは短時間浸漬の場合に温度の均一化がおそいことから、主としてフープ材(0.5×13×20 mm)を使用した。両試料の成分を第 1 表に示す。

第 1 表 試料の成分値(重量%)

試 料	C	Si	Mn	P	S
アームコ鉄	0.015	0.07	0.20	0.008	0.010
フープ材	0.07	0.04	0.35	0.914	0.025

B 実験方法

i 浸漬浴は 99.7% Al, 約 260 g, を黒鉛ルツボに溶解し、この中で浸漬を行なった。Si 添加浴は、Al-Si 母合金(11.6% Si)を用い、浴の組成が約 3% Si になる様に調整したが、後述のごとく幾分ずれが認められた。

ii 試料をエミリー紙 03 まで研磨後ベンゼン; アセトン中で充分脱脂後、2 N HCl 中に 50°C; 1 min 浸漬して酸洗いを行ない、水洗、乾燥後 ZnCl₂ 熔融塩(380°C 保持)中に 1 min 浸漬し、ただちに所定温度の浴に一定時間浸漬、空冷後、その断面の観察および計測を行なった。これらの操作を系統表に一括すれば第 2 表のごとくである。

iii Al 単味浴では、長時間浸漬によって、合金層の鋸歯部分が粗大不ぞろいとなり、計測に困難を生ずる。本測定では、一応この鋸歯部の先端までを合金層厚さとしたので、長時間浸漬ほど誤差が大となることは避けられなかつ

第 2 表 実験操作系統表

試 料
↓
研 磨
(エミリー紙 0.3 仕上げ)
↓
脱 脂
(ベンゼン; アセトン洗滌)
↓
酸 洗
(2 N HCl: 50°C; 1 min. 浸漬)
↓
フラックス浸漬
(ZnCl ₂ : 380°C; 1 min. 浸漬)
↓
浴 中 浸 漬
(Al 単味浴; Al-Si 浴)
↓
空 冷
↓
樹 脂 埋 込
↓
断面研磨, エッチ
↓
観察, 計測

た。しかし、Si 添加の合金浴の場合にはかかる困難はなかった。

3. 実験結果

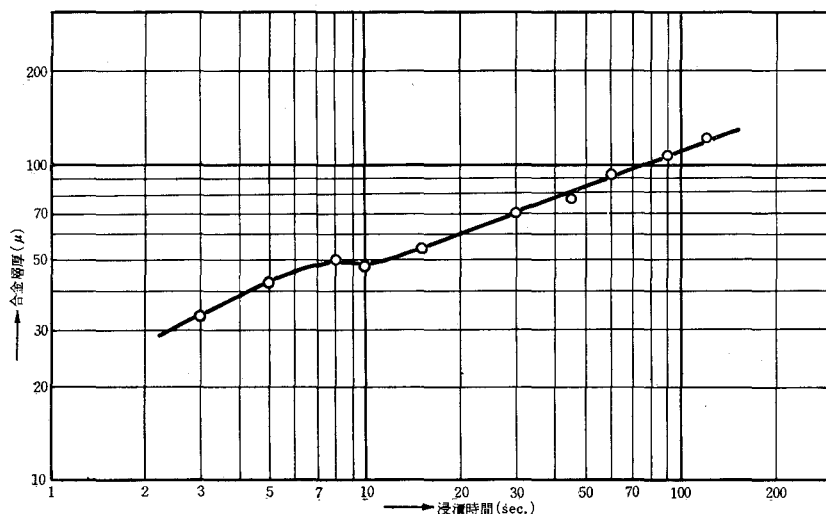
A アームコ鉄試料

i 合金層の厚さについて

707°C において測定した合金層の厚さを浸漬時間に対してプロットする (両軸対数) と第 1 図のごとくである。これによれば、約 7~10 秒の時間でクニックが見られる。それ以後は本表現で直線的に変化している。従って最初の短時間の変化は過渡的様相を示すものであろう。これらの経過の中、最初の期間を第 1 期と呼び、以後を第 2 期と呼ぶことにする。第 2 期での直線的变化は嵯峨等の次元解析結果¹⁷⁾とも一致している。しかしながら、この傾向は、先の測定方法から考えて幾分誤差が含まれている。

ii 合金層の組織について

短時間 (10 sec 以内) では、写真 1* に示されるごとく、合金層/Al 浴の境界面が非常に複雑であるが、それ以後は大体平滑である。しかし、鋸歯部の肥大が著しくなり、60 sec 以上では特にこれの不ぞろいが見られる (写真 2)。コーナーでの合金層の様相は写真 2 に示されるごとく、大体もとの試料形状と相似の合金層が生成しており、このコーナーの形状から考えれば、合金層の形成は Al の内方拡散が主体であろうと思われるが、合金層外表面の溶解が伴うため不確実である。また、写真 4 は試片断面に見られる合金層を村上氏試薬でエッチ (73°C; 1 min) した組織を示す。これによれば亀裂や弯曲が見られ、合金層が熱や応力に対して非常に敏感で



第 1 図 アームコ鉄試料の合金層厚さの時間的变化 (707°C)

* 合金層の組織は、特に記入しない場合はすべて 5% Nital エッチによるものである。

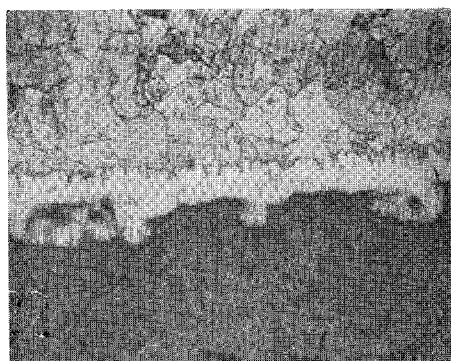


写真 1. アームコ鉄, 707°C, 5 sec $\times 120$
上半が鉄素地

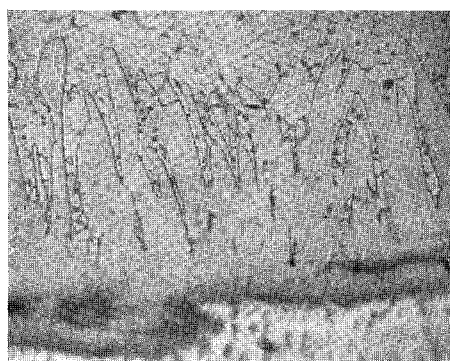


写真 2. アームコ鉄, 707°C, 90 sec $\times 430$

あると考えられる。

B フープ材について

i Al 単味浴の場合

a) 先の場合と同様に各温度でプロットしたものが第 2 図である。この試料でもアームコ鉄と同様の傾向を示すが、クニックはより短時間で現われ、また合金層厚さも一般に先の試料よりも薄いことは試料寸法(特にその厚さ)の効果によるものであろう。この図から一般的に言い得ることは、

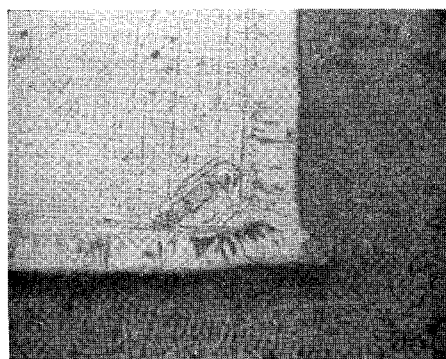


写真 3. アームコ鉄, 707°C, 15 sec $\times 120$

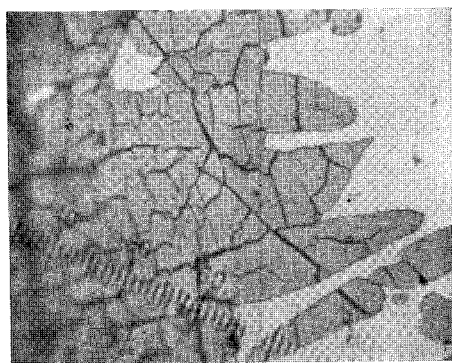


写真 4-a. アームコ鉄, 707°C, 30 min
合金層の村上氏試薬エッチ。合金層の脆弱性を示す。 $\times 430$

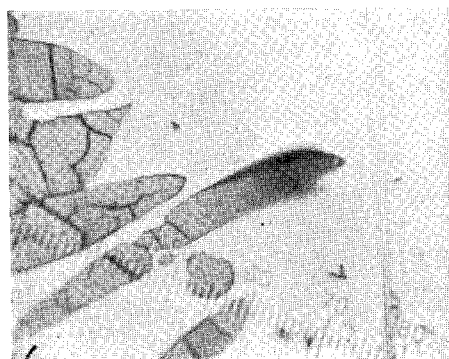
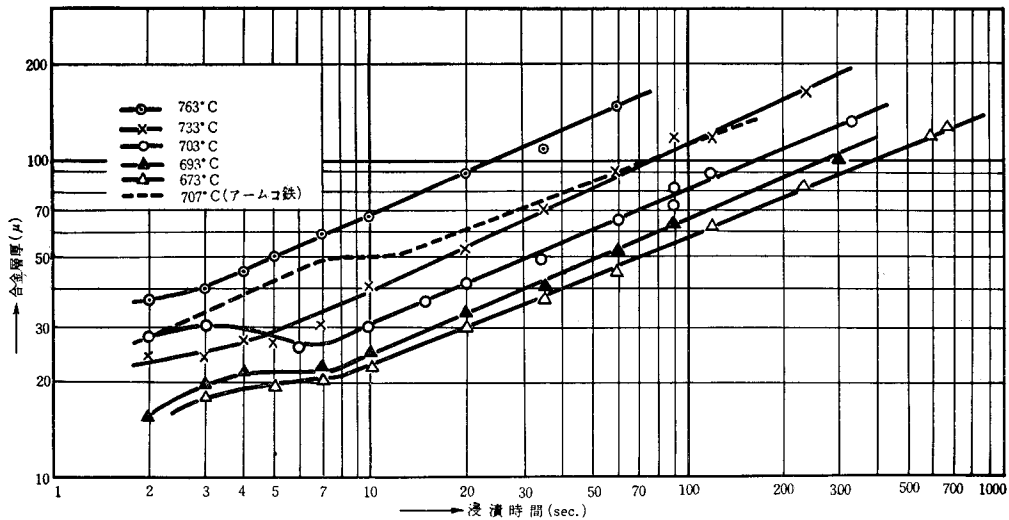


写真 4-b. 写真 4-a の隣の場所、鋳歯部のエッチ処理による剝離を示す。 $\times 430$

高温浸漬ほど、同一浸漬時間での合金層厚が大となっていることは明らかである。第 2 期の傾向は、本実験の範囲内ですべて直線的变化を示し、しかも各温度でほとんど同一傾斜を有している。さらに比較のため本期間での浸漬時間 (t) と合金層厚さ (D) との間に次の関係式:

$$\log D = \beta + n \log t, \text{ すなわち } D = D_0 t^n \quad (1)$$



第2図 フープ材試料の合金層厚の時間的变化

が成立していると考えられるから、各浸漬温度での傾斜から n を求めることが出来る。ここで、 $n, \beta (= \log D_0)$ はそれぞれ常数である。この n を一括して示すと第3表のごとくであり、平均して 0.4311 となるが、一般に低温浸漬ほど n の値は幾分小である。

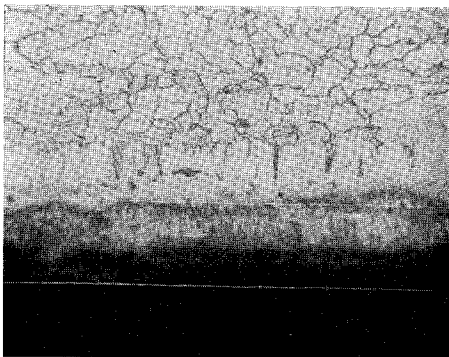
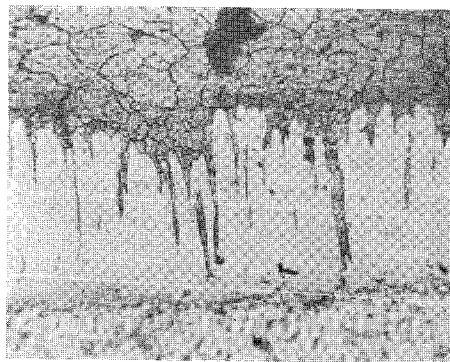
第3表 第2図の各曲線(直線部分)の傾斜(n)

	763°C	733°C	703°C	693°C	673°C
n^*	0.4422	0.4580	0.4210	0.4275	0.4068

$$* \quad n = (\log D_2 - \log D_1) / (\log t_2 - \log t_1)$$

ここで、 D_1, D_2 は浸漬時間 t_1, t_2 における合金層の厚さを示す。

b) 本実験によって得られた合金層の組織を一例として 733°C について示すと写真 5-a~

写真 5-a. フープ材, 733°C, 2 sec ×430
合金層中に幾分不連続が示される。写真 5-b. フープ材, 733°C, 60 sec ×430
合金層の不連続部分が大きい。

5-cのごとくである。2 sec ごとき短時間浸漬では写真5-aのごとくであるが、長時間浸漬では写真5-bのごとく鋸歯状発達が著しくなる。またコーナー部では写真5-cのごとくである。注目すべきことは、長時間浸漬では素地が合金層の外表面近くまで存在していることであって、合金層が不連続であることが示される。

ii Si 添加浴の場合

a) この場合の測定結果を一括して示すと第3図のごとくである。この場合も、先の結果と同様の傾向を示すが、全般的に合金層が非常に薄いことは、すでに知られている結果¹⁾と同様である。高温浸漬ほど第1期間で厚い合金層が示されている(ただし、703°Cでは、合金浴のSi量が他よりも幾分少ないため、異なった結果を示している)。また、次の第2期(定常状態)に移るのに低温度ほど長時間を要することがわかる。

一方、第2期では、高温度ほどその直線的傾斜が少なくなっていることは先のAl単味浴の場合と大いに異なっており、この期間での合金層の生成が複雑な機構によるものであることを暗示している。この場合もその直線的傾向から先と同様に n の値を求めると第4表のごと

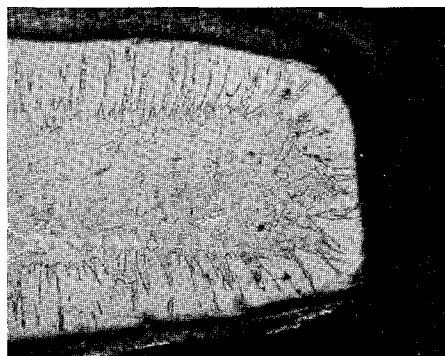
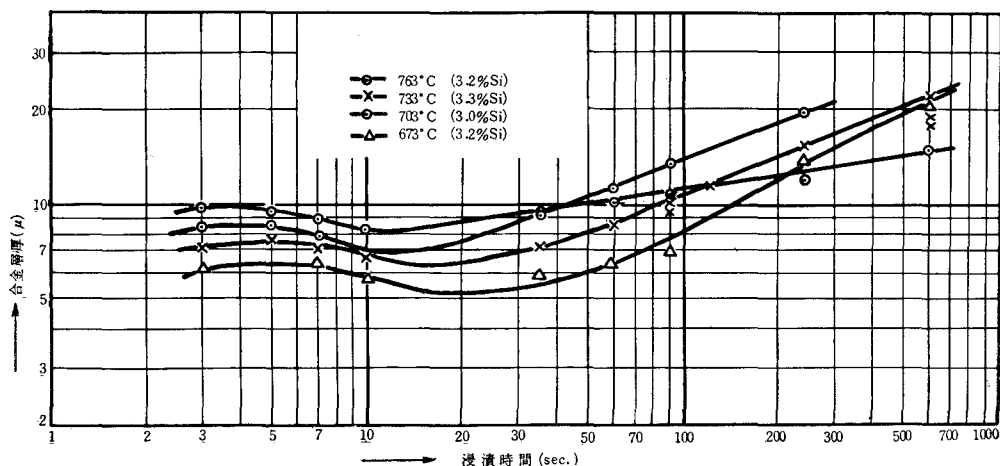


写真 5-c. フープ材, 733°C, 120 sec ×120 試片のコーナー部分。

第4表 第3図の各曲線(直線部分)の傾斜(n)

	763°C	733°C	703°C	673°C
n	0.1542	0.3840	0.3770	0.5285



第3図 フープ材試料の合金層厚の時間的変化(合金浴)

く、低温と高温とは著しく n に差異があるのがわかる。

b) 本実験で得られた合金層の様相を一例として 733°C について示すと写真 6-a~6-f のごとくである。10 sec 浸漬で幾分薄くなった合金層は 35 sec でも大した厚さ増加を示さない

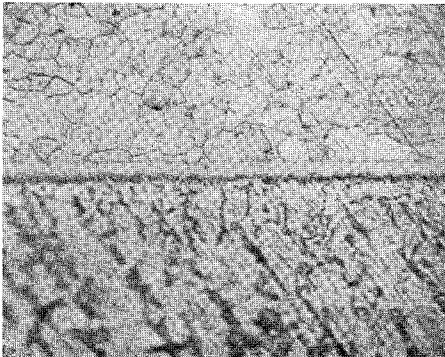


写真 6-a. ワープ材, 合金浴, 733°C ,
3 sec $\times 430$

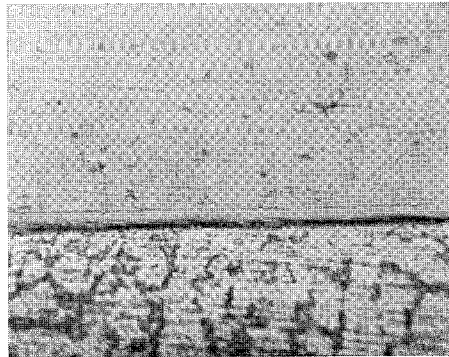


写真 6-b. ワープ材, 合金浴, 733°C ,
10 sec $\times 430$

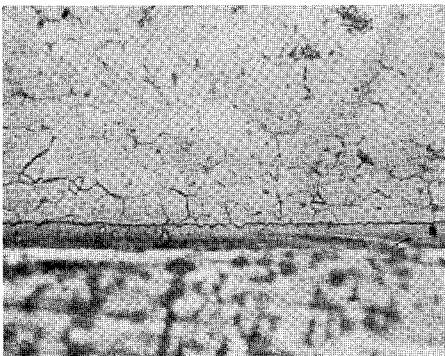


写真 6-c. ワープ材, 合金浴, 733°C ,
35 sec $\times 430$

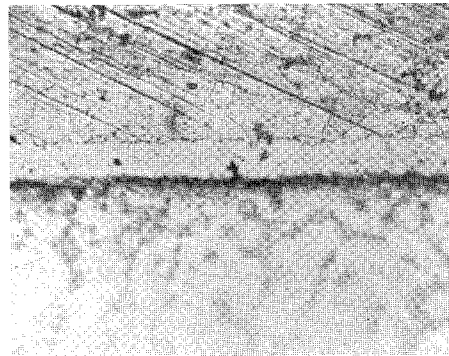


写真 6-d. ワープ材, 合金浴, 733°C ,
240 sec $\times 430$

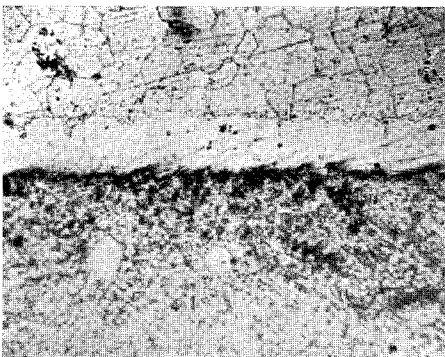


写真 6-e. ワープ材, 合金浴, 733°C ,
600 sec $\times 430$

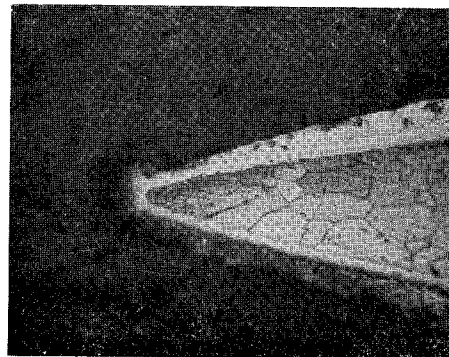


写真 6-f. ワープ材, 合金浴, 733°C ,
600 sec, コーナー部分 $\times 430$

が、以後は次第に厚くなり(写真6-d; 6-e), 特に周辺端では写真6-fに示されるごとく、その試片厚が著しく減少している。この様な現象はまた先のAl単味浴の場合と非常に異なった事実である。しかして、この部分での合金層も極端に薄く、10 sec 浸漬の場合と類似している。

c) エッチ剤による合金層の識別について

嵯峨等¹⁷⁾は合金層が特殊エッチ剤によって二層に識別出来ることを指摘したが、本試料についても各種エッチ剤で検出を試みた結果、アルカリエッチ、弗化水素エッチおよびアルカリ電解エッチの方法がよく、二層の識別が出来た。しかして二層のみ検出された。その一例を示すと写真7-a~7-dのごとくである。これから両層をおのおの測定した結果の一部を示すと第5表のごとくであり、短時間では外層が幾分厚いが、長時間の浸漬では外層の増加が僅少であるのに対し、内層の肥大化が著しい。しかも内層は試料面と垂直方向に柱状の組織を示すが、外層は全く異なる組織を示している。森永等¹⁸⁾は、浸漬中での合金層厚の測定結果が、同一浸漬時間試料の断面での厚さ測定結果よりも幾分薄いことを報告しているが、これは本研究結果より考えると、この外層が、浸漬中では融体(少なくとも半融状態)であるものと解釈すれば

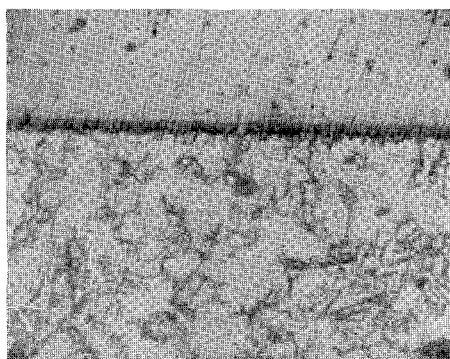


写真 7-a. フープ材, 合金浴, 733°C,
3 sec (20%アルカリ液エッチ) ×430

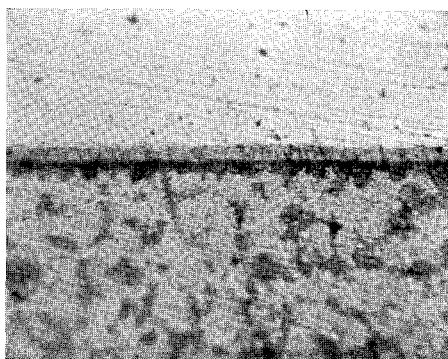


写真 7-b. フープ材, 合金浴, 733°C,
90 sec (20%アルカリ液エッチ) ×430

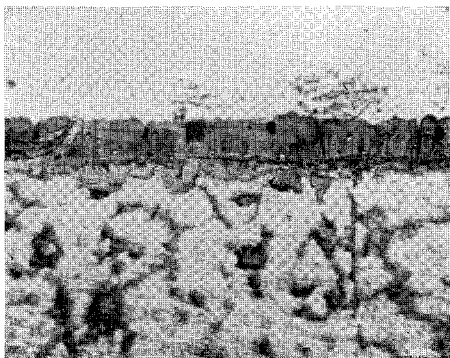


写真 7-c. フープ材, 合金浴, 733°C,
600 sec (2% HF 水溶液エッチ) ×430

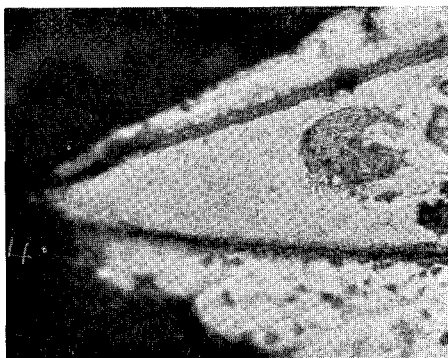
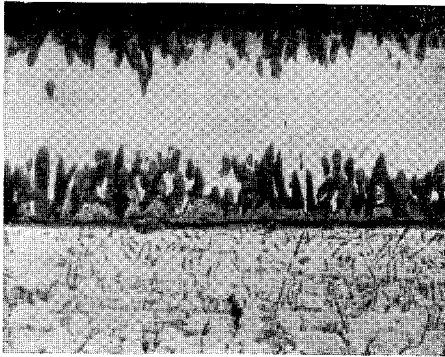


写真 7-d. フープ材, 合金浴, 733°C,
600 sec (2% HF 水溶液エッチ) ×430

第 5 表 合金層 (二層) の厚さ (773°C)

写真番号	浸漬時間 (sec)	内 層 厚 (μ)	外 層 厚 (μ)	合金層全厚 (μ)
7 a	3	3.20	4.15	7.35
7 b	90	4.25	4.90	9.15
7 c	600	14.56	5.49	19.15

写真 8-a. フープ材, Al 単味浴, 673°C,
120 sec (10 N アルカリ液電解) $\times 120$ 写真 8-b. 写真 8-a の拡大 $\times 430$

よいものと考えられる。参考のために Al 単味浴での合金層を示すと、写真 8-a; 8-b のごとく、あまり鮮明ではないが、やはり内外二層から成ることがわかり、しかも両層の境界は平滑でないことが認められる。

4. Si 添加浴の合金層生成におよぼす影響

先の合金層に関する観察、測定結果から推定するに、高温浸漬によって鉄鋼の表面に生成したいわゆる合金層は、すべて構成成分の拡散過程のみによって生成したものでなく、外層は半融状の合金が試料引上げの際に附着したものであると考えられ、これが普通のエッチ剤では識別出来ず一体となって考えられている事になる。しかし、この外層の厚さは、本研究結果から 3~5 μ の範囲にあり、もちろん内層とは幾分その組成が異なっていることは予想される処であるが、今回は、簡単化のため、一応一体として考察することにする。

今試料素地の厚さ減少 (片面についての減少を Δx とする) の測定結果から、生成した合金層が浸漬中に全たく浴中に溶解しない場合には、この厚さ D_0 は次式で求められる：

$$D_0 = \Delta x \times \rho_{Fe} \times (1/a) \times (1/\rho_a) = \Delta x \cdot \gamma/a$$

ここで、 $\rho_{Fe} = Fe$ の密度、 ρ_a = 合金層の平均密度 (森永等のデータ¹⁸⁾ : $\rho_a = 3.98 \text{ gr/cm}^3$ を採用する) である。従って $\gamma = \rho_{Fe}/\rho_a = 2.018$ (常温での値)。また、 $a = (Fe \text{ の原子量}) / (\text{合金層の原子量})$ を計算すると、合金層を $FeAl_3$ として $a = 0.4585$ を得る。しかるときは D_0 と Δx の関係

は次式で与えられる：

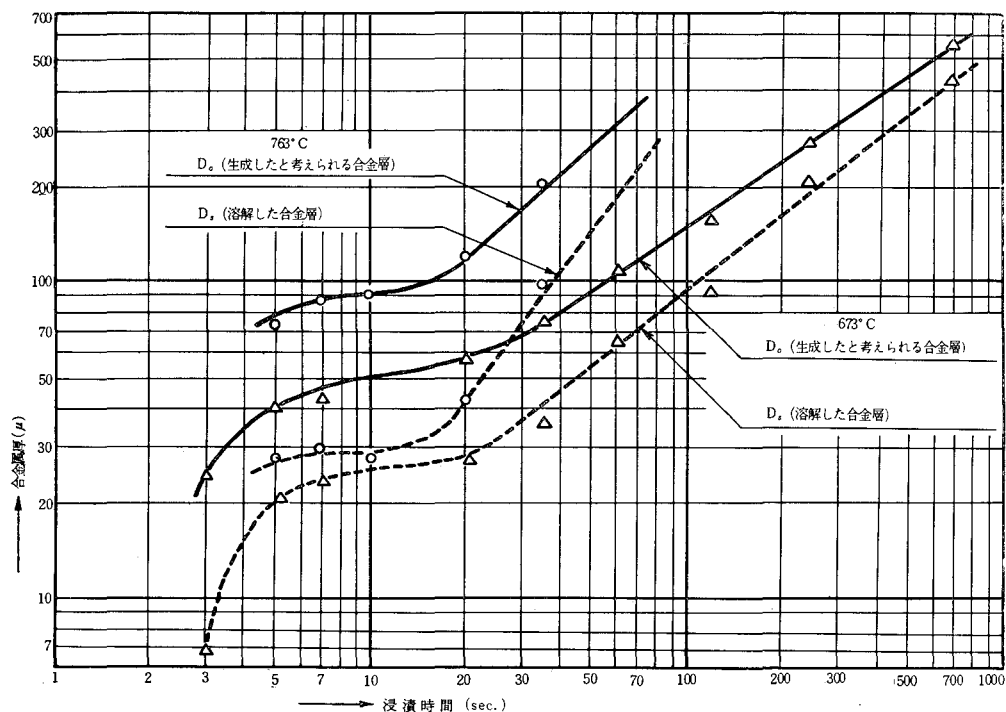
$$D_0 = 4.575 \cdot \Delta x \ (\mu)$$

従って、溶解したと考えられる合金層厚さ D_s は次式のごとく示され：

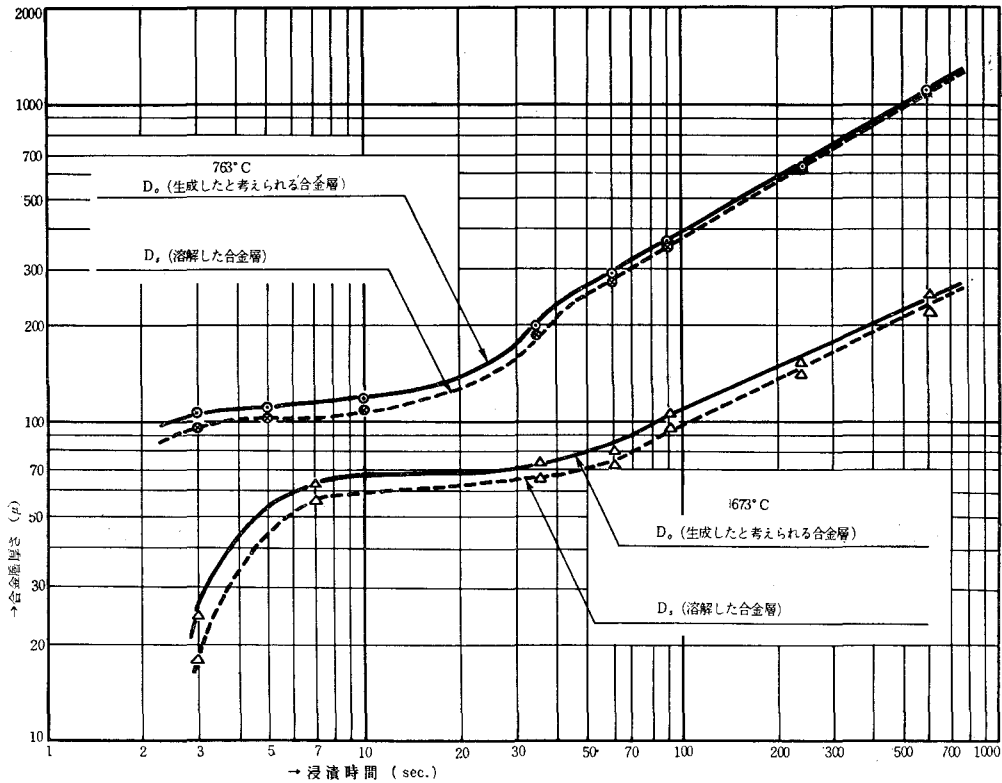
$$D_s = D_0 - D$$

D_0 の計算値と D の実測値から D_s は計算される。一例として、763°; 673°C の場合について両種の浴中での D_0 ; D_s を示すと第4図、第5図となり、合金浴の場合には特に生成した合金層の大部分が浴中に溶解していることがわかる。このことはまた先の観察でコーナーの形状の差異(写真5-c; 写真6-fを比較参照)からも知られ、Siの添加有無によって著しく合金層の溶解速度が異なることが知られる。Al単味浴の場合について計算した結果は、合金層の溶解量のはるかに僅少であることを示している。

以上の結果から考えて、Si添加浴の場合に試料表面に合金層が生成する機構は、本実験の範囲内において次の様に定性的に考えられる。すなわち、Fe片をAl浴に浸漬すると、その表面に薄い合金層が生成するが、以後はAlの内方拡散によってこの層の肥大化が行なわれる。一方この合金層は浴との境界面で溶解する。そしてこの附近で飽和融体が形成されると、この部分からAl融体へのFe原子の拡散によって以後の溶解が制御されることにならう。従って、



第4図 Al単味浴において生成すると考えられる合金層厚および溶解したと考えられる合金層厚



第5図 合金浴中において生成すると考えられる合金層厚および溶解したと考えられる合金層厚

合金層厚の変化 (dD/dt) は、固体内での合金層の生成速度 (dD_0/dt) およびこの合金層の溶解速度 (dD_s/dt) が温度、時間によって相互にいかに変化するかにによって決定されるものと解釈される。先の第3図に見られる第1期での合金層の厚さは、律速因子である合金層生成速度による内層と飽和融体(外層)の固着したものであり、ついで第2期においては、むしろ合金が浴中に溶解する速度が律速因子となり、拡散合金層の肥大化が著しくなったものと解される。従って、Si 添加浴の効果は合金層の浴中溶解速度を加速する効果が主であると考えられる。もしこの溶解速度が遅緩される場合には、すなわち第2期の長時間浸漬においては、たとえ Si 添加浴でも鋸歯状合金層の発生が考えられる。あるいはまた、写真9-a; 9-bに見られるごとく、合金層溶解表面に何か障害物が存在するときにはその溶解がおくれ、素地の突出が見られるばかりでなく、鉄素地中に合金層が鋸歯状に生成していることから上記の推論が妥当であると思われる。

かかる見地からすれば、Si 添加浴によって合金層厚さが非常に少ないことが理解出来、また、鋸歯状合金層の生成が困難である根拠も一部はそこにあると思われる。

なお Si 添加浴が合金層の溶解速度を大にする事実に関してはただいまの所充分なデータ

がないが、この場合の浴の共晶温度が Al の融点よりも低いこと (約 83°C)¹⁹⁾、さらにこの浴に Fe の溶解することによって一層その共晶点が降下し、これがため、その粘性抵抗を一層降下するの役に立っていると考えられる²⁰⁾。

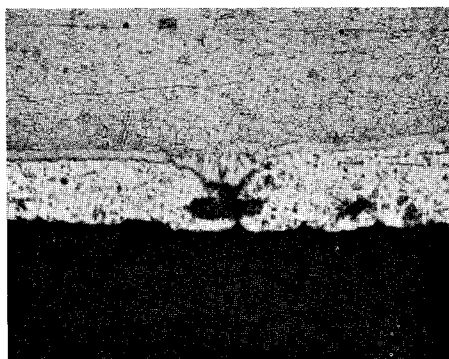


写真 9-a. フープ材, 合金浴, 703°C , 240 sec 障害物が素地附近にある場合の様相を示す。 $\times 120$



写真 9-b. 写真 9-a の拡大 $\times 430$

以上のごとく、実測される合金層厚の時間変化は各種過程の総合結果であり、理論的考察においては、内外両層の組成を決定することはもちろん、これら個々の現象を一層鮮明にする必要があり、これに関しては次の機会にゆずりたい。

5. 結 言

フープ材 (軟鋼板) を使用し Al 単味浴または合金浴 (約 3.2% Si) 中に浸漬した場合、その表面に生成する合金層の時間的変化を各浸漬温度について測定し、またその組織を検討した結果を要約すると次のごとくである：

1. いわゆる合金層の生成は、各浸漬温度において、いずれも浸漬時間に対して直線的関係 (両軸対数表現) にあり (過渡現象の範囲を除く)、長時間ほど肥大化を示す。ただし、Si 添加浴の場合には浴中に溶解する合金層の速度が Al 単味浴の場合よりもはるかに大であるため、合金層の厚さが少なく示される結果となる。
2. いわゆる合金層と見られるものは内外二層より成り、内層は構成原子の拡散のみによって生じた合金層であり、一方外層は一度浴中に溶解した合金層が再び引上げの際に固着したものであると考えることが出来る。
3. 従って、Si 添加浴により合金層が薄く、しかもこれに鋸歯部分が認められない事実は、合金層の溶解速度が Al 単味浴におけるよりもはるかに大であることによるものであると解される。

終りに本研究は、文部省科学試験研究費の一部によって行なったものであることを附記す

ると共に、本研究の実際的的操作において心からの援助を示された工学士富士昭一君に深く感謝する。

(昭和36年5月1日受理)

文 献

- 1) Stroup, P. T. and Purdy, G. A.: Metal Progress, **57**, 59 (1950)
- 2) 小川芳樹篇: 金属表面处理, 第5版, 205-210頁, (興学館, 1960)
- 3) 嵯峨, 宮川: 日本金展学会誌, **19**, 578 (1955); **20**, 121 (1956)
- 4) 多賀谷, 伊佐: 金属表面技術, **6**, 8 (1955)
- 5) 多賀谷, 伊佐, 宮瀬, 村瀬: 同上, **7**, 13 (1956)
- 6) 野田: 同上, **9**, 45 (1958)
- 7) 嵯峨, 安井: 同上, **8**, 5 (1957)
- 8) 嵯峨, 安井: 日本金属学会誌, **20**, 548 (1956)
- 9) 上田: 金属表面技術, **9**, 52 (1958)
- 10) 1) 参照, その他 Gitting, D. O., Rowland, D. H. and Mack, J. O.: Trans. A.S.M. **43**, 587 (1951)
- 11) 上田: 金属表面技術, **9**, 47 (1958)
- 12) 嵯峨, 安井: 日本金属学会誌, **21**, 114 (1957)
- 13) 多賀谷, 伊佐, 康: 金属表面技術, **9**, 41 (1958)
- 14) 嵯峨, 佐藤: 日本金属学会誌, **21**, 110 (1957)
- 15) Macknowiac, J. and Shreir, L. L.: Acta Met. **4**, 556 (1952)
- 16) Scheil, E.: Z. Metallk., **27**, 76 (1936)
- 17) 嵯峨, 宮川: 日本金属学会第40回講演会 (1957)
- 18) 森水, 加藤: 日本金属学会誌, **19**, 578 (1955)
- 19) 武田, 六崎: 鉄と鋼, **26**, 335 (1940)